

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246660

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C08G 73/02

C08G 12/02

C08G 61/12

C08G 73/18

C08G 73/22

C08G 75/32

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 10-315938

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 06.11.1998

(72)Inventor : HSIEH BING R

(30)Priority

Priority number : 97 969727

Priority date : 13.11.1997

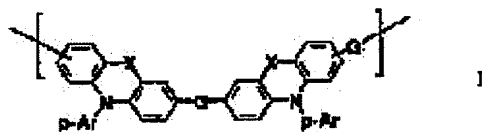
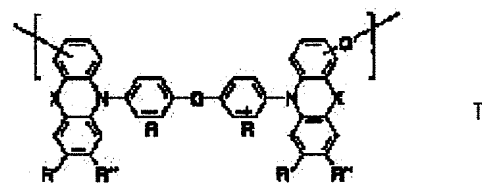
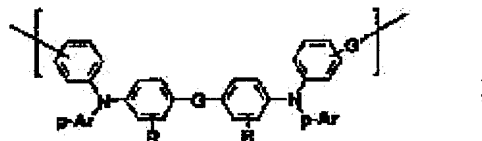
Priority country : US

## (54) CHARGE TRANSFER POLYMER AND ITS ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a charge transfer polymer capable of forming an electroluminescence device emitting an orangey red light with high brightness and stable mechanically and electrically by introducing a group connected to an aromatic group into a repeating unit through a nitrogen atom.

SOLUTION: This polymer comprises a repeating unit selected from the group consisting of formula I [G is nothing, O, S, a group of the formula N-Ph (Ph is a phenyl), vinylene, ethynylene, o-, m- or p-phenylene, a group of the formula -CH=CH-Ph-CH=CH (Ph is a phenylene); R is H, a methyl, methoxy; p-Ar is a para-substituted aromatic group; and G' is an unsaturated double bonding group], formula II (R' is an aryl, alkyl, alkoxy; R'' is H, a halogen, aryl, alkyl; and X is nothing, CH<sub>2</sub>, O or S) and formula III. The polymer has pref. a weight average molecular weight of 3,000 to 100,000 and number average molecular weight of 300 to 10,000, and an organic solvent solubility.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246660

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 73/02

C 0 8 G 73/02

12/02

12/02

61/12

61/12

73/18

73/18

73/22

73/22

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-315938

(71) 出願人 590000798

(22) 出願日 平成10年(1998)11月6日

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 06904-1600 コネティ

カット州・スタンフォード・ロング リッ

チ ロード・800

(31) 優先権主張番号 9 6 9 7 2 7

(72) 発明者 ビン アール. シェ

(32) 優先日 1997年11月13日

アメリカ合衆国 14580 ニューヨーク州

(33) 優先権主張国 米国 (US)

ウェブスター ハレゼント ビュー レ

ーン 1092

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

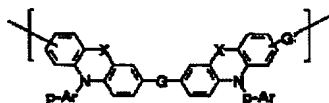
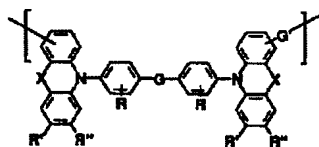
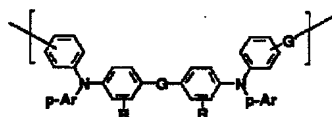
(54) 【発明の名称】 電荷移動重合体およびそのエレクトロルミネッセンス装置

(57) 【要約】

【課題】 スピンコーティングなどの方法に用いることが容易な電荷移動重合体であってエレクトロルミネッセンス装置などに用いることができる電荷移動重合体の提供。

【解決手段】 下記式の化合物から選ばれる繰り返し単位を有してなる電荷移動重合体、その共重合体、混合物、並びにそれらを含むエレクトロルミネッセンス装置。

【化1】

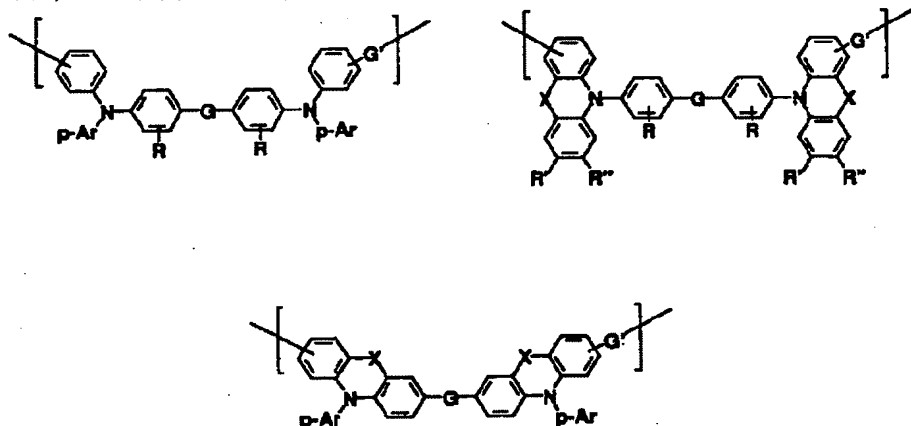


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（式中、Gは存在しないか、又はO、S、N-Ph、ビニレン、アセチレン、p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレン、もしくは-CH=CH-Ph-CH=CH-であり；RはH、メチルまたはメトキシであり；R'はアリール基、アルキル基またはアルコキシ基であり；R''は水素、ハロゲン、アリール

基、アルキル基であり、Xは存在しないか、又はCH<sub>2</sub>、O、もしくはSであり；p-Arはパラ置換芳香族基であり；G'は不飽和二重結合基である）からなる群から選ばれる繰り返し単位を有してなる電荷移動重合体。

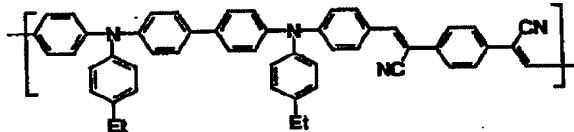
## 【化1】



【請求項2】 陽極、金属酸化物、電荷移動層、電荷注入層、電子注入層、電子移動層、および陰極を有してなるエレクトロルミネッセンス装置であって、電荷移動層が請求項1記載の重合体の少なくとも1つを有してなる単一層または複数層を含むエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項3】 前記重合体が下記式で表され、前記装置が約590nmでピーク放射を示すオレンジがかった赤色光を発し、30Vの電圧を加えると約200cd/マットの輝度を有する請求項2記載のエレクトロルミネッセンス装置。

## 【化2】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電氣的にも機械的にも安定である半導体共役重合体および共重合体組成物を提供し、その重合体は例えば様々な発光装置および光活性電池において有用である。

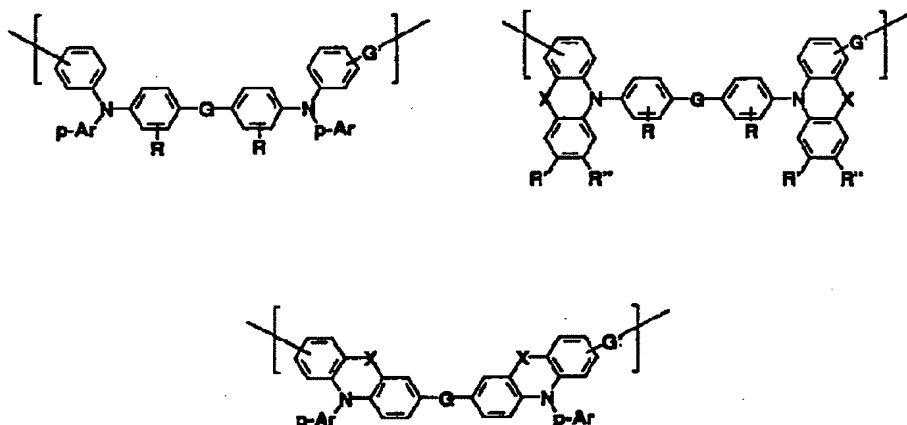
## 【0002】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記式（式中、Gは存在しないか、又はO、S、N-Ph、ビニレン、アセチレン、p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェ

ニレン、もしくは-CH=CH-Ph-CH=CH-であり；RはH、メチルまたはメトキシであり；R'はアリール基、アルキル基またはアルコキシ基であり；R''は水素、ハロゲン、アリール基、アルキル基であり、Xは存在しないか、又はCH<sub>2</sub>、O、もしくはSであり；p-Arはパラ置換芳香族基であり；G'は不飽和二重結合基である）からなる群から選ばれる繰り返し単位を有してなる電荷移動重合体を提供する。

## 【0003】

## 【化3】

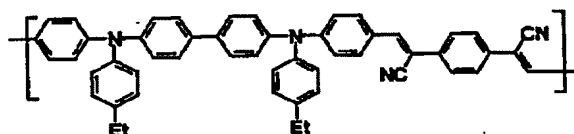


【0004】また、本発明は、他の態様として、陽極、金属酸化物、電荷移動層、電荷注入層、電子注入層、電子移動層、および陰極を有してなるエレクトロルミネッセンス装置であって、電荷移動層が上記に記載した重合体の少なくとも1つを有してなる単一層または複数層を含むエレクトロルミネッセンス装置を提供する。ここで、該重合体は下記式で表され、該エレクトロルミネッセ

センス装置が約590nmでピーク放射を示すオレンジがかった赤色光を発し、30Vの電圧を加えると約200cd/マット(mat)の輝度を有するエレクトロルミネッセンス装置であるのがよい。

【0005】

【化4】



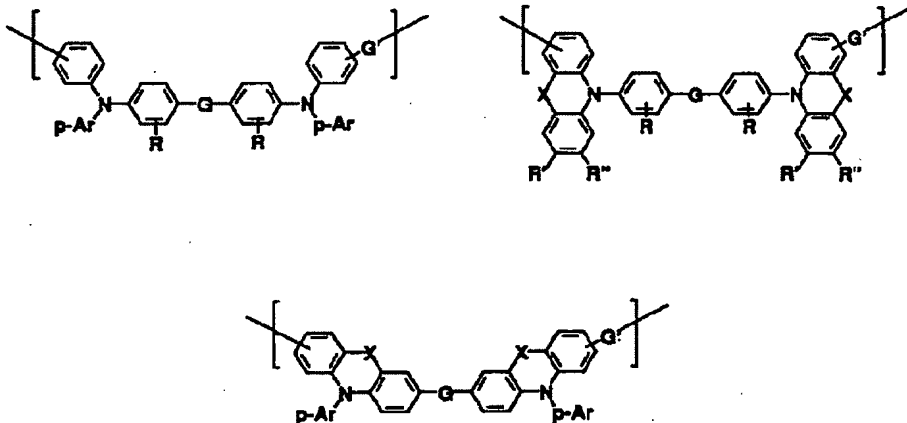
【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、例えば、下記式(式中Gは存在しないか、又はO、S、N-Ph、ビニリデン、アセチレン、p-フェニレン、m-フェニレン、o-フェニレン、もしくは-CH=CH-Ph-CH=CH-であり；RはH、メチルまたはメトキシであり；R'はアリール基、アルキル基またはアルコキシ基であり；R''

は水素、ハロゲン、アリール基、アルキル基であり、Xは存在しないか、又はCH<sub>2</sub>、O、もしくはSであり；p-Arはパラ置換芳香族基であり；G'は不飽和二重結合基である)から選ばれる繰り返し単位を有してなる電荷移動重合体を提供する。

【0007】

【化5】



【0008】R'は炭素原子を6個～約18個有するアリール基、炭素原子を2個～約24個有するアルキル基、炭

素原子を1個～約12個有するアルコキシ基から選べれ；R''は水素、ハロゲン、炭素原子を6個～約18個有する

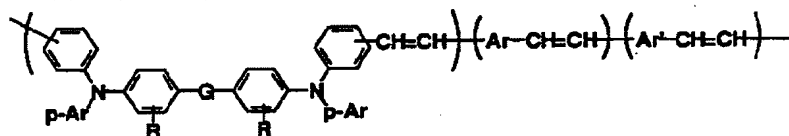
アリール基、および炭素原子を2個～約24個有するアルキル基から選ばれ；p-Arは炭素原子を6個～約18個有するパラ置換芳香族である。

【0009】実施態様において、2個以上の異なる繰り返し単位または化合物(mer)が選ばれ、重合体はランダムまたはブロック共重合体である。共重合体は、例えば、2個～約10個までの異なる化合物を含有することが

できる。3個の異なる繰り返し単位または化合物を含有する共重合体の例としては下記式(式中Ar及びAr'は連結基であって二価の芳香族基である)で表されるターポリマーがある。

【0010】

【化6】



【0011】前述のパラ置換芳香族(p-Ar)は、例えば、下記式から選ばれる。

【0012】

【化7】

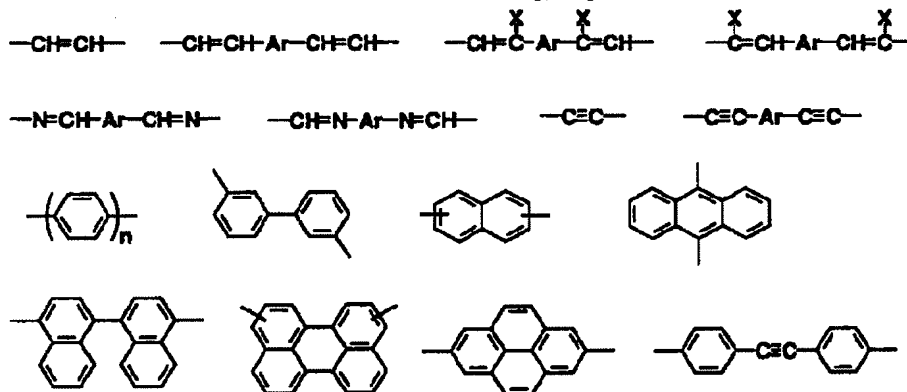


【0013】式中、R<sub>1</sub>は臭素、塩素、フッ素、例えばメチル、エチルなどの炭素原子を1個～約24個有するア

ルキル基、および例えばメトキシ、ペントキシなどの炭素原子を1個～約24個有するアルコキシ基から選ばれ；R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は独立して水素、臭素、塩素、フッ素、例えばメチル、エチルなどの炭素原子を1個～約24個有するアルキル基、および例えばメトキシ、ペントキシなどの炭素原子を1個～約24個有するアルコキシ基などから選ばれる。不飽和基G'は、例えば、下記式から選ばれる。

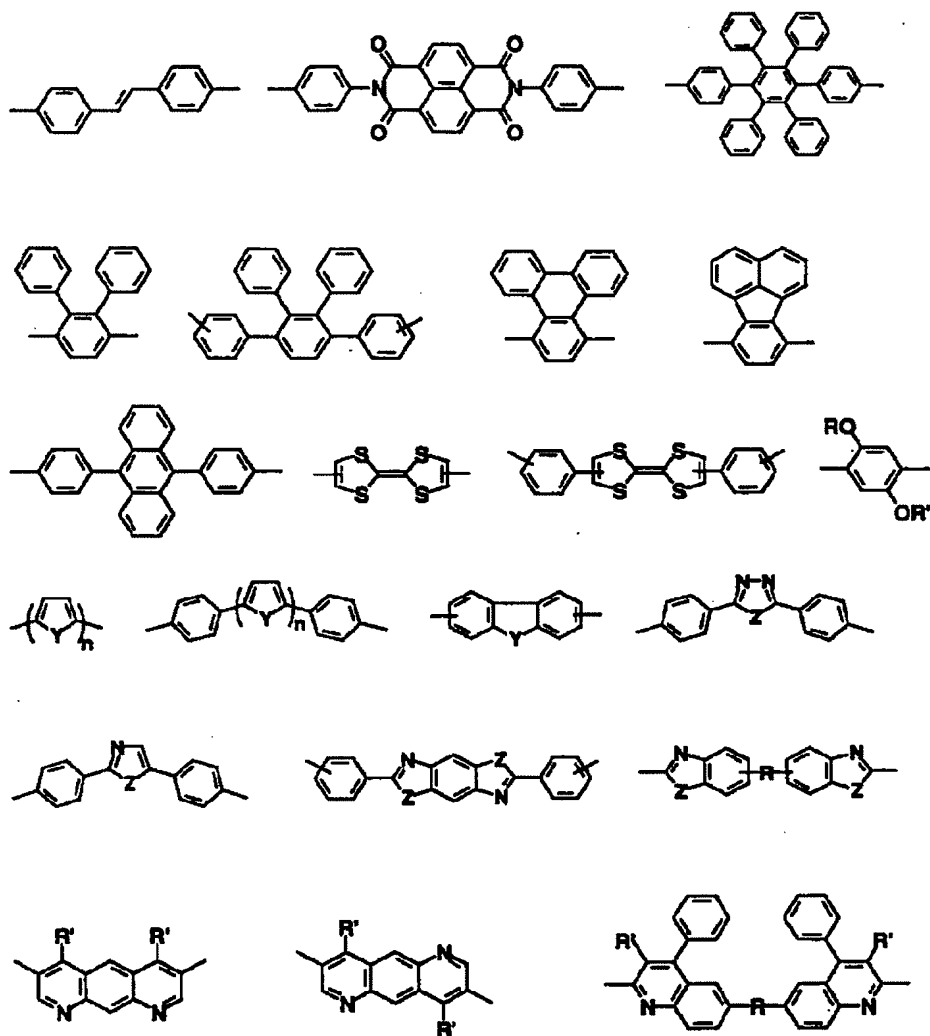
【0014】

【化8】



【0015】

【化9】

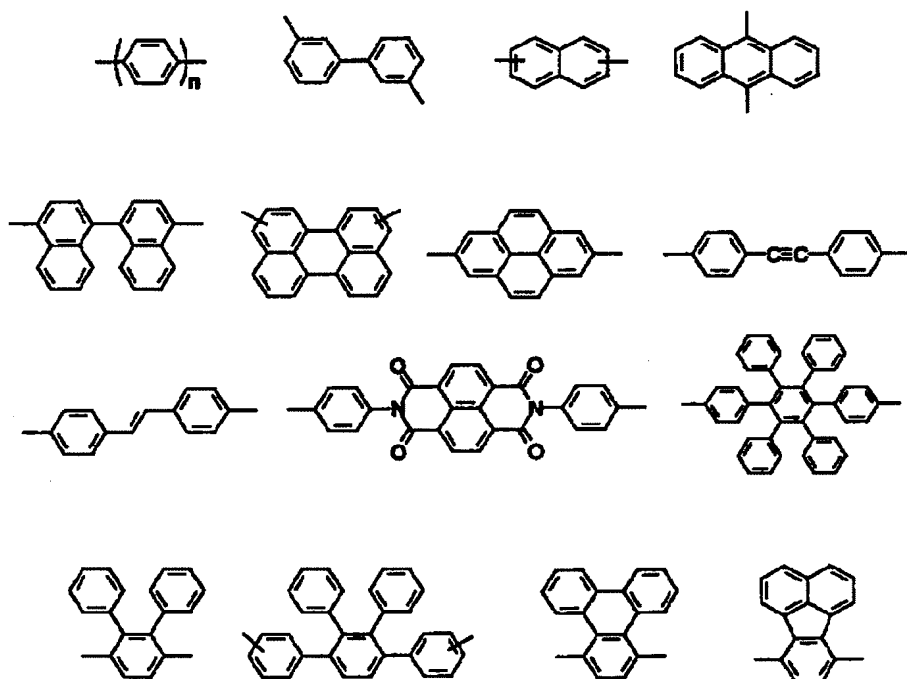


【0016】式中、Xは電子吸引基であり、例えば、シアノ、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、ニトロ、フェニルスルホン、および炭素原子を1個～約10個有するアルキルスルホン基から選ばれ；nは2～6までの整数であり；Yは $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}(\text{Ph})_2$ 、 $\text{C}(\text{R})_2$ 、O、S、NH、NR、及びN-Phであり（Rは炭素原子を1個～約12個有するアルキル基であり、Phは例えばパラ置換ブチルベンゼンなどの炭素原子を6個～約18個有するアリールまたはアリールアルキル基である）；ZはO、S、NH、NR、及びN-P

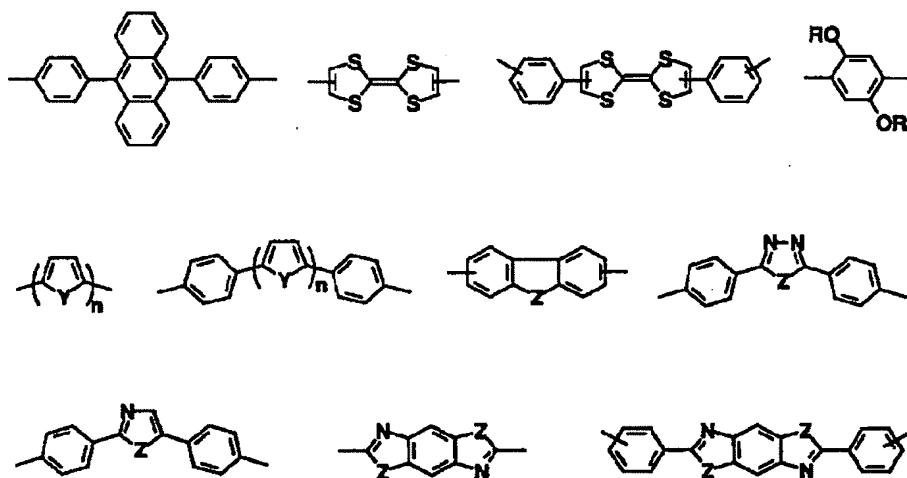
hであり（Rは炭素原子を1個～約12個有するアルキル基であり、Phは炭素原子を6個～約18個有するアリール基またはアリールアルキル基である）；Rは存在しないか、O、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、ビニレン、およびフェニレン類であり；R'は炭素原子を1個～約12個有するアルキル基または炭素原子を6個～約18個有するフェニル基であり；Arは二価の芳香族基である。二価の芳香族基ArおよびAr'は、例えば、下記式から選ばれる。

【0017】

【化10】



【化1 1】



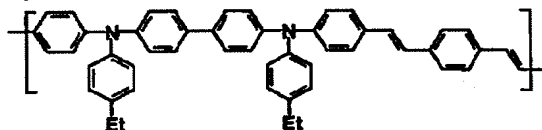
【００２１】実施態様において、本発明は、例えば、陽極、金属酸化物、電荷移動層、電荷注入層、電子注入層、電子移動層、および陰極を有してなるエレクトロルミネッセンス装置であって、電荷移動層が本発明の重合体または共重合体の少なくとも１個を有してなる単一層または複数層を含むエレクトロルミネッセンス装置を提供する。エレクトロルミネッセンス装置は、実施態様に

において、重合体層に含まれるドーパントをさらに有し、すなわち、例えば、溶液混合を用いて分子分散するか又は機械的な方法により微細に分散されるドーパントを有する。このドーパントは、例えば公知の電子移動分子、空孔移動分子、電荷移動化合物およびその酸化塩類、イオノマーおよびイオノファー (ionophore) のイオン化塩

類、オキシダント、発光化合物、並びにこれらの混合物から選ばれる。好ましいエレクトロルミネッセンス装置は下記式の好ましい重合体を有してなる。

【0022】

【化12】

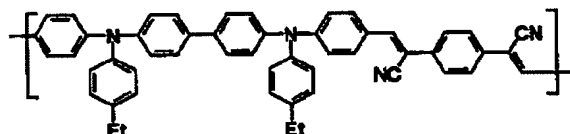


【0023】前記重合体を含有する装置は、黄色がかった緑色の光を発し、ピーク放射は約530 nmであり、25 Vの電圧を加えると約500 キャンドラ/m<sup>2</sup>の輝度（ある方向に投影された単位面積当たりの光度と定義される）を示す。

【0024】他の好ましい実施態様において、本発明のエレクトロルミネッセンス装置は下記式の重合体を有してなる。

【0025】

【化13】



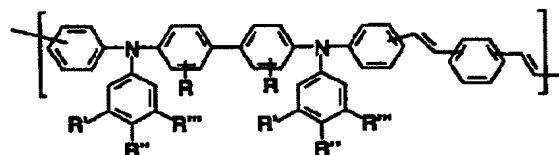
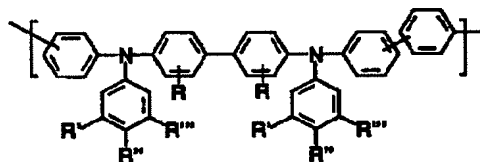
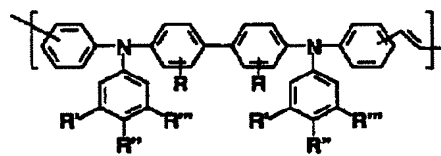
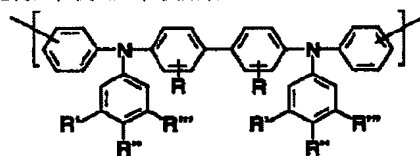
【0026】この装置は約 590 nmでピーク放射を示すオレンジがかった赤色光を発し、例えば、30 Vの電圧を加えると約200cd/マツ (mat)の輝度を示す。

【0027】本発明の重合体フィルムを使用する製品および装置は、例えば約100 ~約1,000 ナノメートルまでの範囲の厚さを有する。この重合体は物品または装置においてフィルムとしてまたは層として、例えば、1層~約10層の隣接する層として存在する。

イスに見られるように、少なくとも1個のディスプレイ部材を有する印刷機、または本明細書に示されるようにエレクトロルミネッセンス装置を備える画像形成部材に関するものである。好ましい重合体および共重合体は、例えば、下記式から選ばれる繰り返し単位または化合物を有してなる。

【0029】

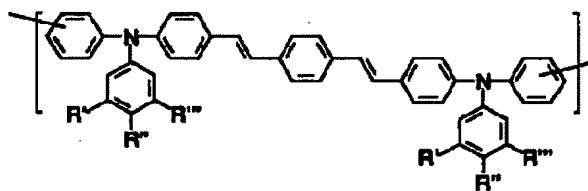
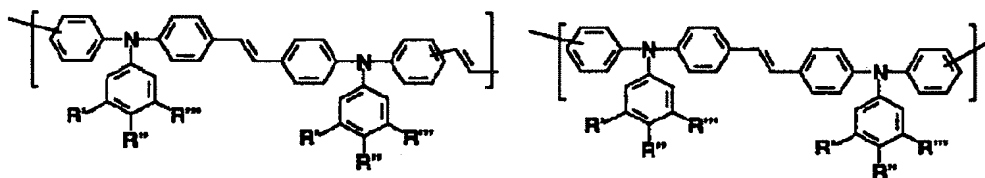
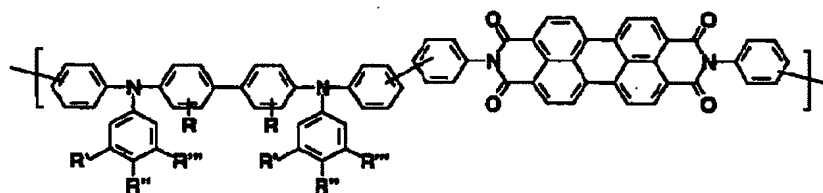
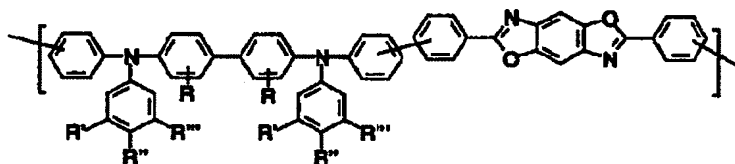
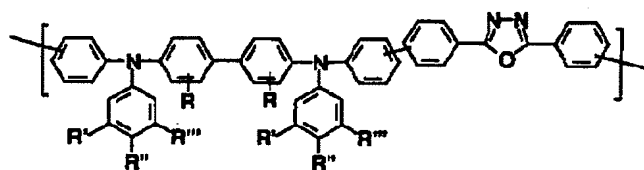
【化14】





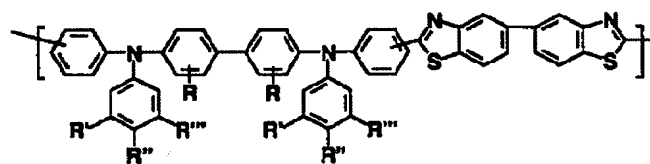
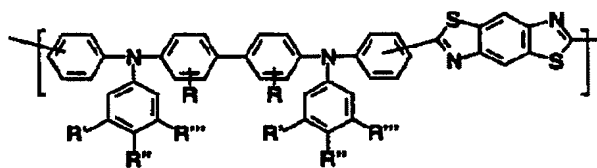
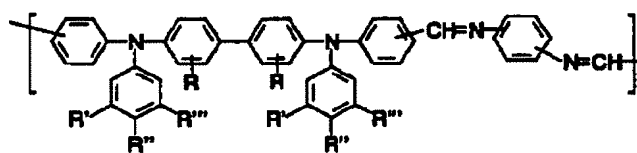
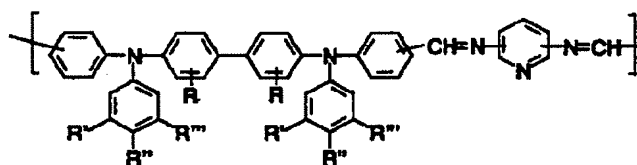
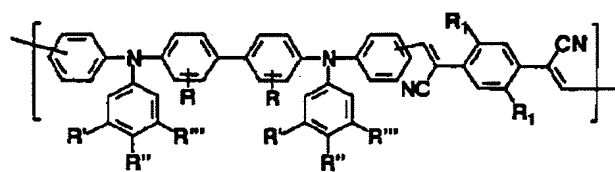
【0030】

【化15】



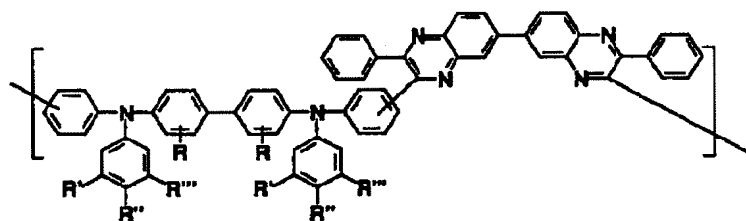
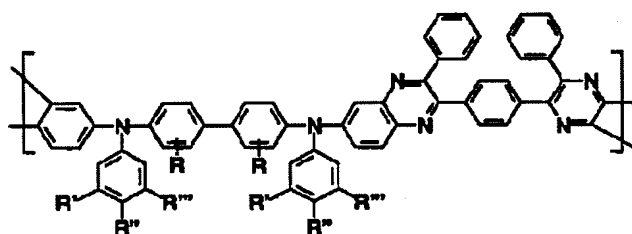
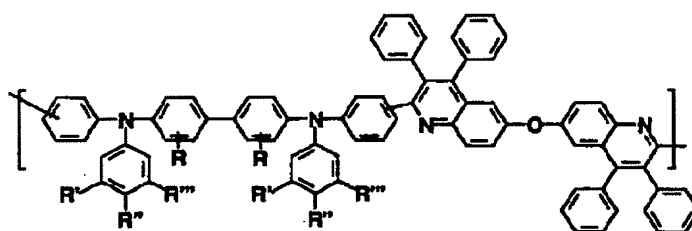
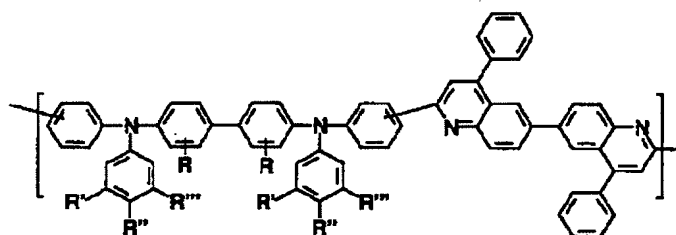
【0031】

【化16】



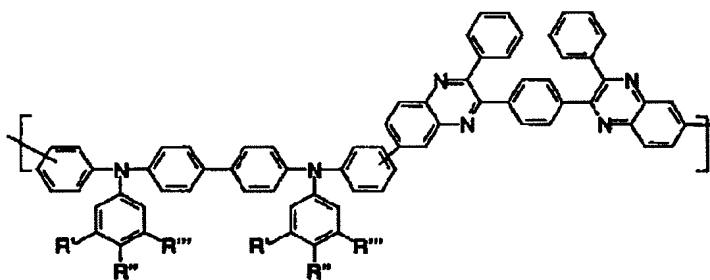
【0032】

【化17】

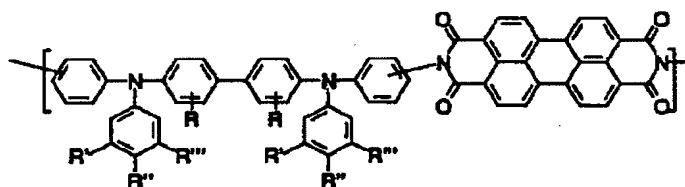


【0033】

【化18】



及び



【0034】式中、R及びR'は独立してH、メチル、エチルおよびメトキシから選ばれ；R'およびR''は独立して水素、フェニル、または炭素原子を2個〜約24個有するアルキル基、炭素原子を1個〜約12個有するアルコキシ基から選ばれ；R''はハロゲン、フェニル、および炭素原子を2個〜約24個有するアルキル基から選ばれる。

【0035】本発明は、重合体中に電子移動分子、空孔移動分子、電荷移動化合物およびその酸化塩類、イオノマー類およびイオノファアのイオン化塩類、オキシダント、有機性発光ダイオード応用の発光化合物で例えば有機レーザー染料、並びにこれらの混合物から選ばれるドーパントをさらに有することのできる発光ダイオード装置を提供する。

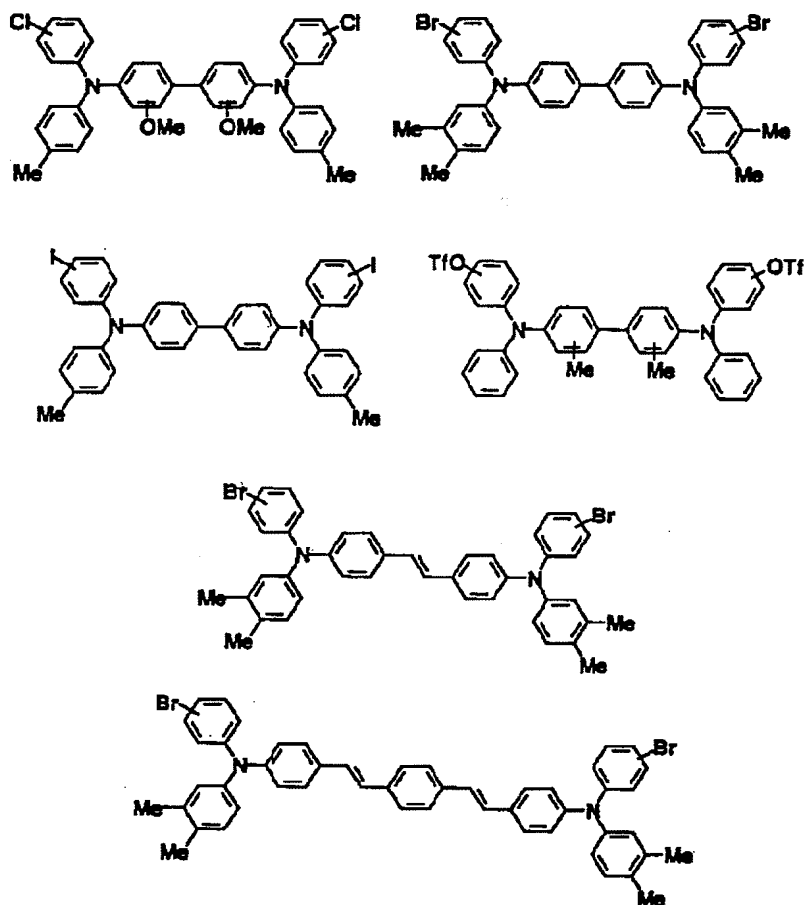
【0036】本発明の共役電荷移動重合体は、式X-BTAA-Xの単量体を含むビストリアリールアミン（BTAA）を式Y-USG-Yの第二の単量体と金属触媒の存在下でカップリング重合することにより調製することができ、式-[BTAA-USG]<sub>n</sub>（式中、XとYはカップリング重合反応を行うことのできる置換基を表し、nは5〜1,000の整数であり、第1の単量体と第2の単量体の連続的に結合される数を表す）で表される共役電荷移動重合体を形成する。X及びYの置換基は、実施態様において、別々に次の(a)群及び(b)群から選ばれる。(a)群：ハロゲンおよびトリフルオロメチルスルフォネート、および(b)群：ボロン酸 (boronic aci

d) またはボロン酸エステル (boronic ester)置換基、トリアルキルスズ置換基、ビニル置換基、末端アルキン置換基、トリメチルシリルアセチレン置換基、および2-メチル-3-ブチン-2-オール置換基。金属触媒は、パラジウム化合物、例えば、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム(II)、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(II)、ジクロロビス（トリ-0-トリルフォスフィン）-パラジウム(II)、酢酸パラジウム（I）、塩化パラジウム（II）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(0)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム(0)、およびその混合物である。さもなければ、X及びYの置換基は、別々に次の(a)群及び(b)群から選ばれる。(a)群：ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルフォネート、および(b)群：CuBr、ZnBr、又はMgBr基。金属試薬は、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、[1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル(II)クロライド、Ni(II)クロライド-2,2'-ビピリジン、Ni(II)ブロミド-トリフェニルホスフィン、およびその混合物からなる群から選ばれるニッケル化合物である。

【0037】好ましいX-BTAA-X単量体は例えば下記式で表される。

【0038】

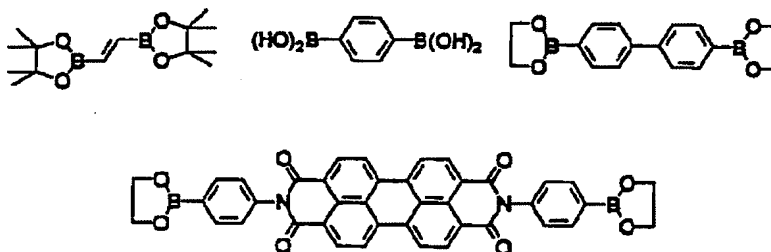
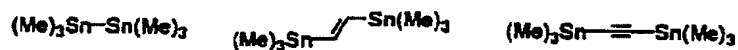
【化19】



【0039】 利用しやすいY-USG-Y単量体は例えば下記式で表される。

【0040】

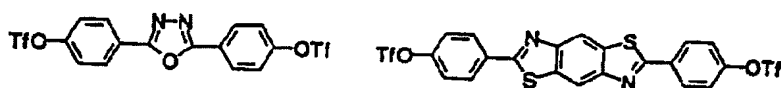
【化20】

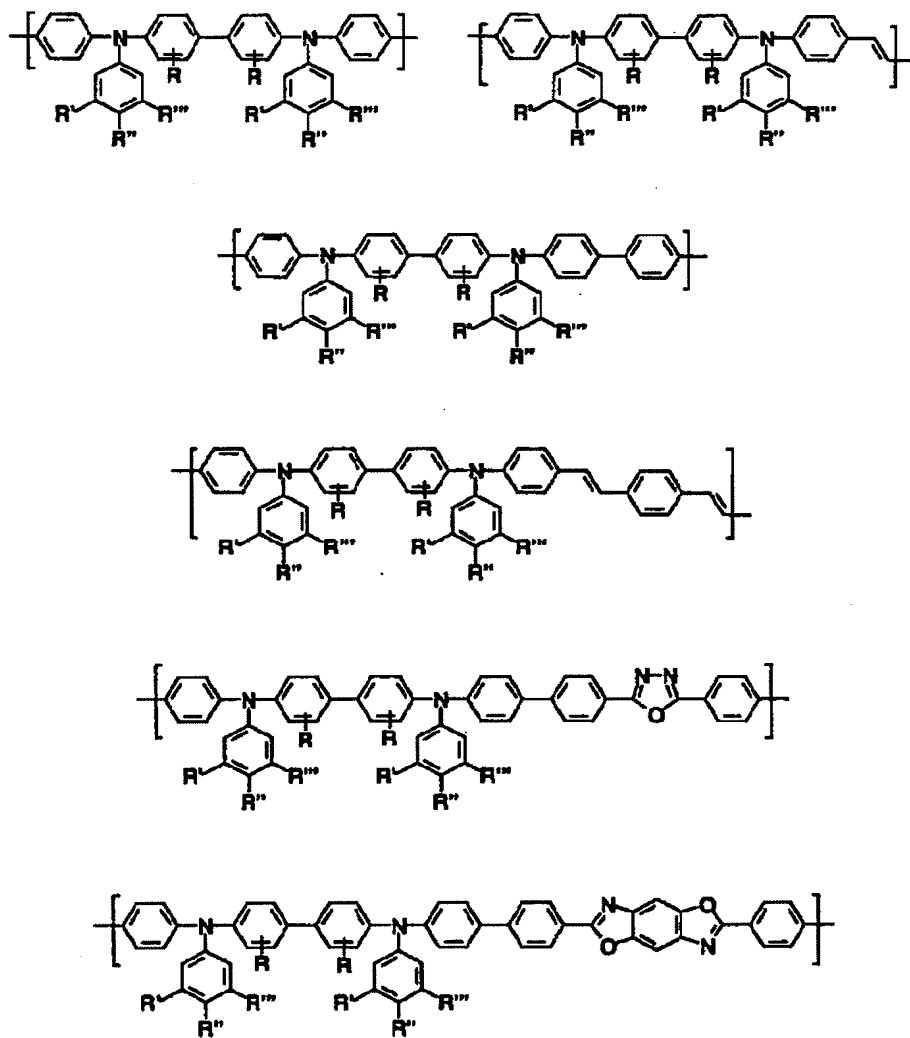


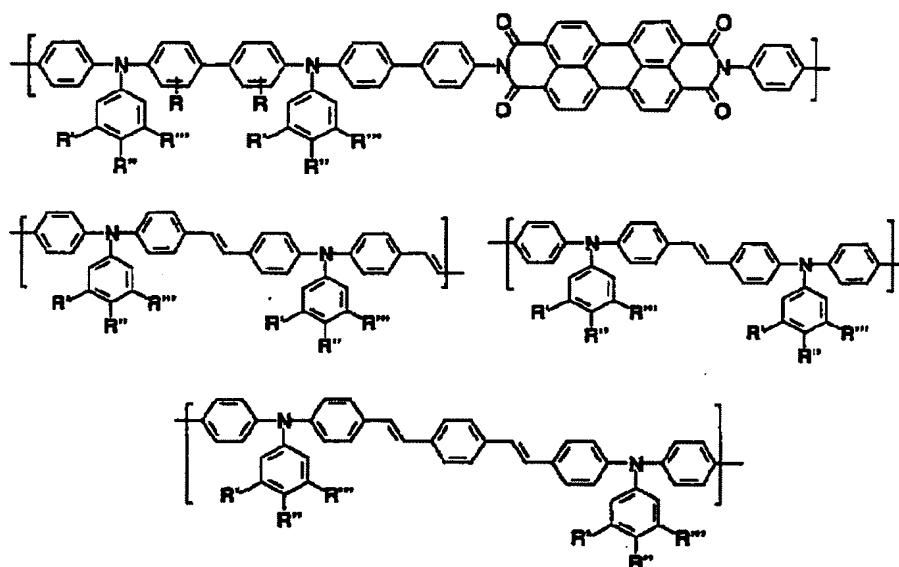
【0041】 好ましいー[BTAA-USG]ー型カップリング重合体は例えば下記式で表される。

【0042】

【化21】







【0044】式中、RはH、メチル、エチルまたはメトキシから選ばれ；R'とR''は独立して水素、フェニル、または炭素原子を2個～24個有するアルキル基、炭素原子を1個～12個有するアルコキシ基から選ばれ；R'''はハロゲン、フェニル、または炭素原子を2個～24個有するアルキル基から選ばれる。カップリング重合条件および手順は、例えば、Acta Polymer, 44, 59-69 (1993)に開示されている。

【0045】本発明の共役電荷移動重合体は、式X'—BTAA—X'のビストリアリールアミン単量体とモル当量の式Y'—USG—Y'の単量体と縮合重合することにより、式—[BTAA—Z—USG—Z]—（式中X'とY'は縮合重合可能な基を表し、Zはビニレン類、アリーレン類、アリーレン置換ビニレン類、イミン類、フェニレン類、キノリン類、ベンゾチアゾール類、ベンゾキサゾールまたはベンズイミダゾール基であり、X'とY'の縮合反応から得られる；USGは不飽和基

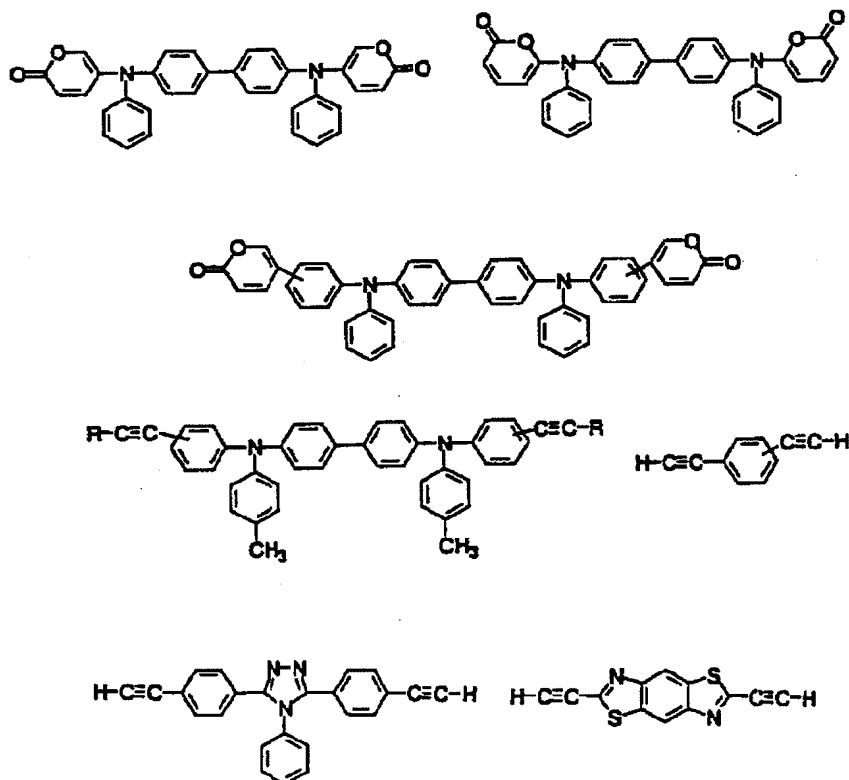
を表し、nは5～約1,000の整数であり、連続的に縮合される第1および第2の単量体の対の数を表す）の縮合重合体が調製される。

【0046】適当な縮合重合としては、ディールス・アルダーの反応、ウィティッヒ反応、クネベナゲル反応、イミン縮合、キノリン縮合、ベンゾチアゾール縮合、ベンゾキサゾール縮合またはベンズイミダゾール縮合が挙げられるが、それに限定されるものではない。

【0047】ディールス・アルダー型重合においては、重合可能な基X'（またはY'）はアセチレン誘導体であり、Y'（またはX'）は2-ピロンまたは2-シクロペンタジエノンであり、得られたZはフェニレン誘導体である。好ましい単量体は、例えば、下記式のものである。

【0048】

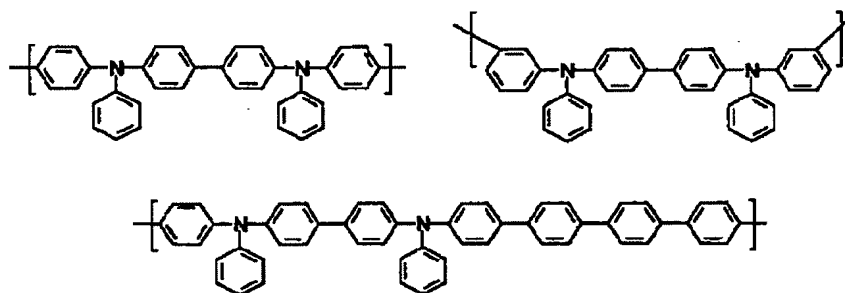
【化23】



【0049】好ましいジアミン・オリゴマーおよび重合体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0050】

【化24】



【0051】単量体合成方法およびディールス・アルダー重合条件および方法は、例えば、Macromolecules、11巻、343-346 頁 (1978年) ; および Macromolecules、5巻、541-546 頁 (1972年) に開示されている。

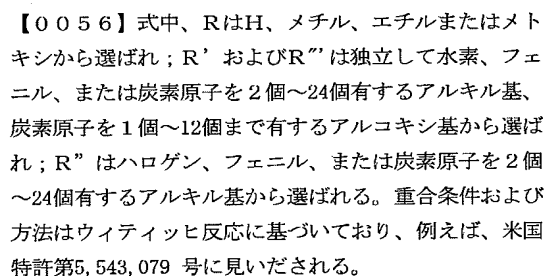
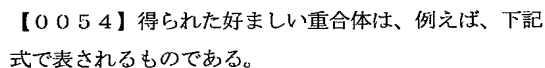
【0052】ウィティッヒ反応において、重合可能な基 X' はアルデヒド基であり、Y' は、例えば、メチルホスホン酸ジアルキルエステル類、メチルトリフェニルホスホニウム・ハロゲン化物類、メチルトリスブチルホス

ホニウム・ハロゲン化物類などから選ばれる。得られた Z 基は縮合から生じ、ビニレン基である。例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどの強塩基類は一般にウィティッヒ型重合を行うために必要とされる。好ましいウィティッヒ単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

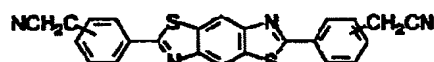
【0053】

【化25】



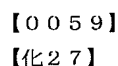


【0057】クネベナゲル型重合において、重合可能な基X'は重合可能なアルデヒド基であり、Y'は活性メチレン化合物、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SO}_2$



Ph、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ および電子回収置換基を含有する類似の基から選ばれる。得られたZ基はX'およびY'の縮合から生じるものであり、例えば、 $-\text{CN}$ 、 $\text{SO}_2$  Ph、または $-\text{CF}_3$ 置換ビニレン基である。強塩基、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、またはカリウムt-ブトキシドはクネバナゲル型重合を行うために一般に必要とされる。

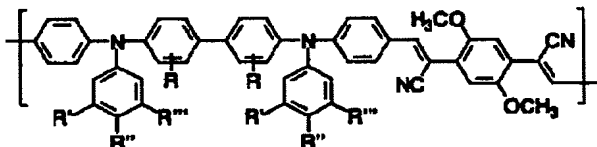
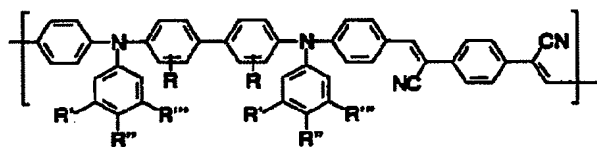
【0058】このような重合を行うために好ましい単量体は、例えば、下記式で表されるものである。



【0060】上記単量体から得られる好ましい重合体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0061】

【化28】



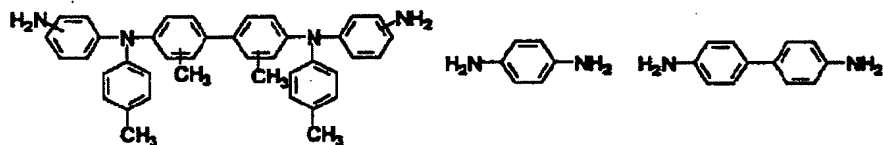
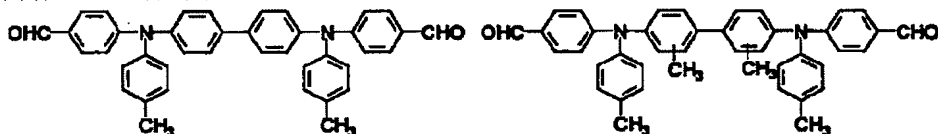
【0062】式中、RはH、メチル、エチルまたはメトキシから選ばれ；R'およびR''は独立して水素、フェニル、または炭素原子を2個～約24個有するアルキル基、炭素原子を1個～約12個有するアルコキシ基であり；R'''はハロゲン、フェニル、または炭素原子を2個～約24個有するアルキル基から選ばれる。クネベナゲル重合法の重合条件および手順は、例えば、米国特許第5,

514,878号に開示されている。

【0063】イミン縮合重合において、重合可能な基X'（またはY'）はNH<sub>2</sub>であり、Y'（またはX'）はCHO基である。このような重合に好ましい単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0064】

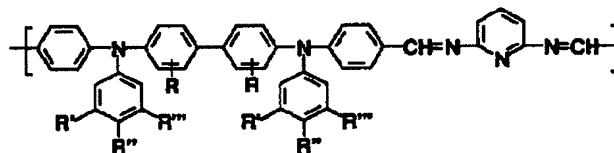
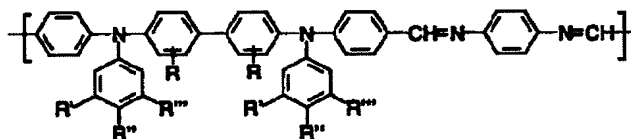
【化29】



【0065】イミン重合体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0066】

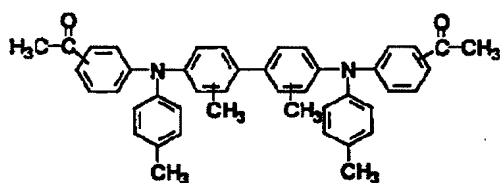
【化30】



【0067】イミン縮合重合法の重合条件および手順は、例えば、米国特許第5,236,980号に開示されている。キノリン縮合重合において、重合可能な基X'はアセチルまたはフェナセチル基である。X'-BTAA-X'単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0068】

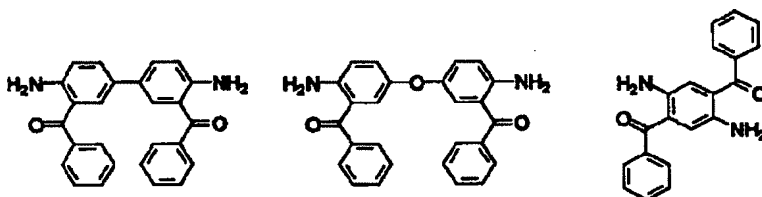
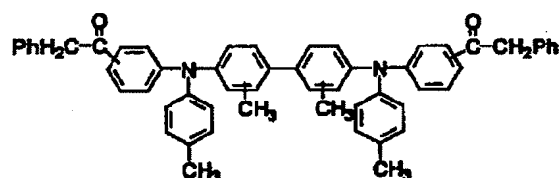
【化31】



【0069】Y' -USG-Y' 単量体は、例えば、下記の化合物から選ばれる。

【0070】

【化32】

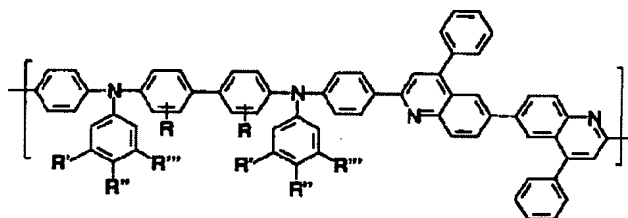


【0071】キノリン重合法の重合条件および手順は、例えば、Journal of Polymer Science, Polymer Symposium 65, 41-53 (1978); および Macromolecules, 14, 870-880 (1981)に見いだされる。好ましい重合体は、例え

ば、下記式で表されるものである。

【0072】

【化33】

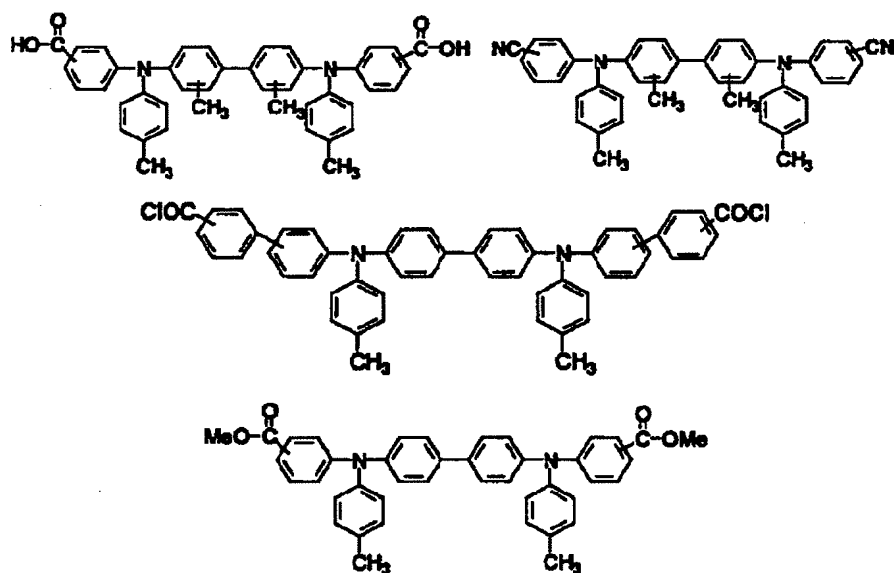


【0073】ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾールまたはベンズイミダゾール縮合重合において、重合可能な基X' は、例えば、-COOH、-CN、-COOMe、および-COOC2H5が挙げられる。X' -BTAA

-X' 単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0074】

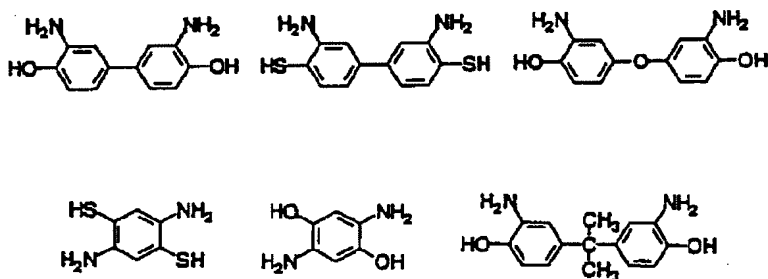
【化34】



【0075】Y' -USG-Y' 単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0076】

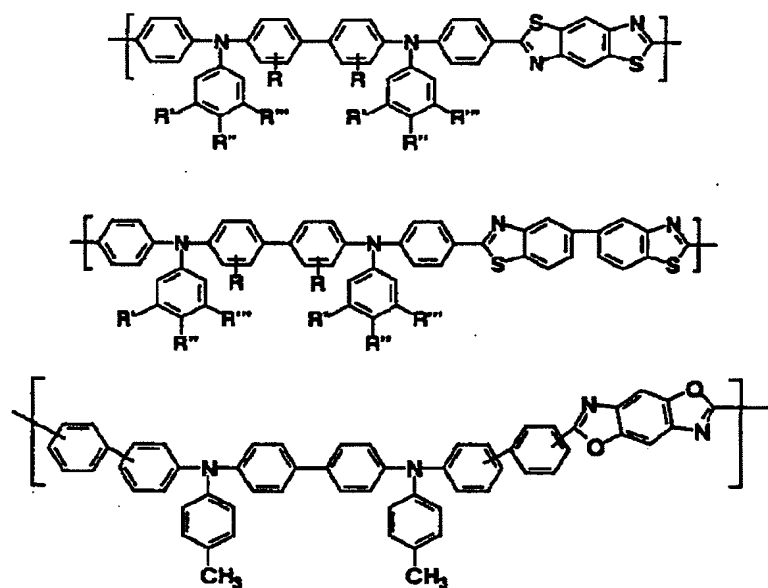
【化35】



【0077】好ましい重合体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0078】

【化36】

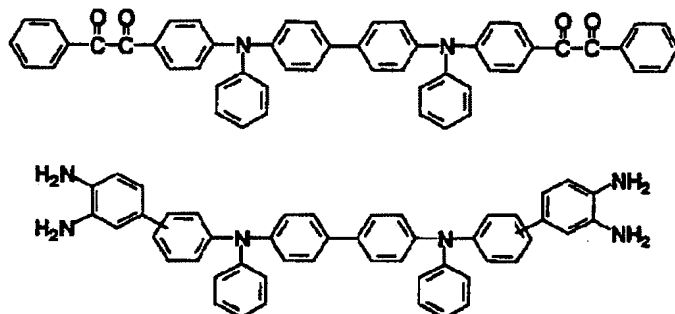


【0079】ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾールまたはベンズイミダゾール重合体の重合条件および手順は米国特許第4,533,693号および同第5,599,899号に見いだされる。キノキサリン縮合重合において、重合可能な基X'は、例えば、 $-(NH_2)_2$ または $-CO-CO$ 基であ

る。X'-BTAA-X'単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0080】

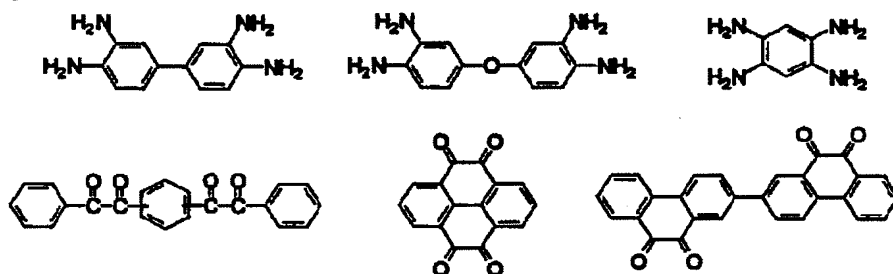
【化37】



【0081】Y'-USG-Y'単量体は、例えば、下記式で表されるものである。

【0082】

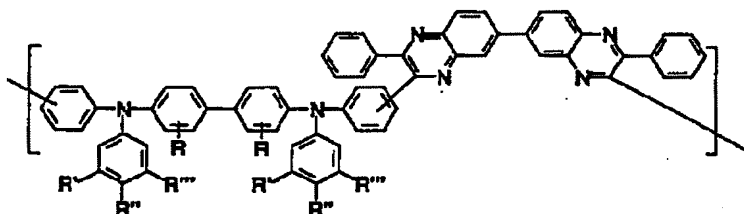
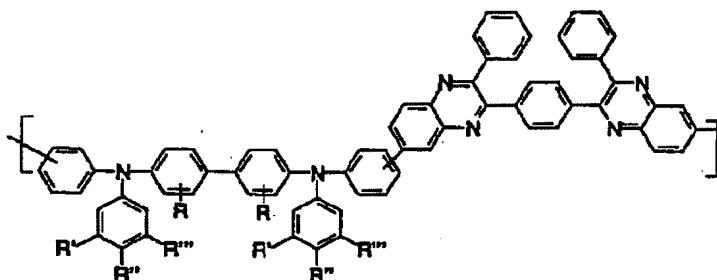
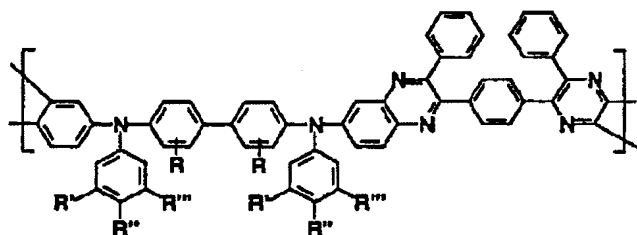
【化38】



【0083】好ましい重合体は、例えば、下記式で表される。

【0084】

【化39】



【0085】キノキサリン重合体の重合条件および手順は、パトリック・E. キャッシディ (Patrick E. Cassidy) 著、「熱安定性重合体 ("Thermally Stable Polymers")」、マーセル・デッカー社 (Marcel Dekker, Inc.), 1980年に見いだされる。

#### 【0086】

【実施例】実施例1～4は、金属触媒の存在下でカップリング重合に適する電荷移動単量体の合成を示す。実施例5は、縮合重合による複素環式共役電荷移動重合体の合成に適するジカルボン酸エステル電荷移動単量体の合成を示す。実施例6は、ウィティッヒおよびクネバナゲル型縮合重合に適するジアルデヒド電荷移動単量体の合成を示す。実施例7は、イミン縮合反応により調製された共役電荷移動重合体を示す。実施例8および9は、ウィティッヒ型縮合重合またはクネバナゲル型縮合重合による共役電荷移動重合体の合成を示す。得られた重合体のエレクトロルミネッセンスは指摘された通りであった。

#### 【0087】(実施例1)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-クロロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

機械的な攪拌装置、温度制御装置付き温度計およびアルゴンガス源を備えた250ml 3つ口丸底フラスコに、N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン (3.4g, 0.01mol)、炭酸カリウム (5.6g, 0.04mol)、3-クロロヨードベンゼン (9.6g, 0.04mol) および銅粉末 (0.5g) を入れた。この混合物を攪拌しながら24時間加熱した。水分吸引装置を使って、過剰な3-クロロヨードベンゼンを真空留去により除去した。生成物をn-オクタン (200ml) を加えて単離し、高温濾過して無機固形物を除去した。深いオレンジ色の濾過物がWoelm 中性アルミナを使って、溶離液としてシクロヘキサン/ベンゼン (3/2) でカラムクロマトグラフィにかけられた。得られた油状物をn-オクタンで再結晶し、生成物の無色結晶 (融点=130-132 °C) を得た。

#### 【0088】(実施例2)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(p-クロロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

機械的な攪拌装置、温度制御装置付き温度計およびアルゴンガス源を備えた250ml 3つ口丸底フラスコに、N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン (3.4g, 0.01mol)、炭酸カリウム (5.6g, 0.04mol)、4-クロ

ロヨードベンゼン (9.6g、0.04mol) および銅粉末 (0.5g) を入れた。この混合物を攪拌しながら24時間加熱した。水分吸引装置を使って、過剰な4-クロロヨードベンゼンを真空留去により除去した。生成物をn-オクタン(200ml)を加えて単離し、高温濾過して無機固形物を除去した。Woelm 中性アルミナを用い、溶離液としてシクロヘキサン/ベンゼン(3/2)により、深いオレンジ色の濾過物をカラムクロマトグラフィにかけた。得られた油状物をn-オクタンで再結晶し、生成物の無色結晶 (融点=147-149 °C) を得た。

#### 【0089】(実施例3)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-ブromoフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

ジフェニルベンジジン(8.00g、23.8mmol)、1-ブromo-3-ヨードベンゼン(20.18g、71.33 mmol)、無水炭酸カリウム粉末(32.86g、237.8 mmol)、電解銅粉末(6.04g、95.1mmol)、および18-クラウン-6(1.33g、4.75 mmol)をクロロベンゼン(100ml)中に窒素下で約48時間にわたり、TLCで表示されるように、第二アミンが消えるまで還流させた。反応が完了すると、高温反応混合物を濾過して銅および無機塩類を除去した。溶媒を蒸発させ、溶離液として酢酸エチル:ヘキサン溶液を2.5:97.5の割合で用いて、純粋な生成物(7.3g、収率48%)をカラムクロマトグラフィにより単離した。

#### 【0090】(実施例4)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリフルオロメタンスルフォネートフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

500ml 3つ口丸底フラスコにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(44.2g、85mmol)およびピリジン(200ml)を充填した。氷水/塩化ナトリウム浴で冷却しながら、トリフルオロスルホン酸無水物(50g、177 mmol)を反応混合物に30分間にわたり滴下した。添加する間、この浴を5°Cに維持した。次に、反応混合物を1晩室温で攪拌し、次にトルエン400mlで希釈した。混合物を水で2回洗浄し、塩酸希釈水溶液で2回洗浄し、再び水で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を真空下で蒸発させ、残留物をカラムに入れた。ヘプタン/トルエン(4:1)(500ml)、ヘプタン/トルエン(1:1)(500ml)、およびトルエン(500ml)を溶離液として連続的に使用した。粗生成物をさらにヘプタン(300ml)から再結晶することにより精製し、無色の表題の化合物を収量50%、融点=100-105 °Cで得た。

#### 【0091】(実施例5)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(p-カルボメトキシフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

機械的な攪拌装置、温度計、アルゴン入口管、および上にアルゴン出口管が(鉱油バブラーへ連結されるために)固定された水冷却コンデンサーを備えた500ml 4つ

口丸底フラスコに、N,N'-ジフェニルベンジジン(42.8g、0.127 mol)、p-ヨード安息香酸メチル(101.1g、0.36mol)、無水炭酸カリウム(70.32g、0.51mol)、銅青銅(38.2g、フィソズ有機合成級(Fisons organic synthesis grade))、および固体反応体の希釈剤としてSoltrol 1(登録商標)170(80ml、フィリップス・ベトロリウム社、沸点210-230 °C)を充填した。反応容器をアルゴンで置換して吸収された酸素の大部分を除去し、同時に機械的に固体青銅ペーストを約30分間攪拌した。その後、非常に緩やかなアルゴン流(ブランケット)およびゆっくりとした機械的な攪拌を加熱した反応含有物に対して維持し、冷却反応混合物を練り上げた。加熱は電圧調整加減抵抗器により制御された加熱マントルで提供された。最初の20分間で青銅色のペーストの内部反応温度を室温から198°Cまで上昇させたが、最初の10分間は約100ボルトの電圧に設定し、次の10分間は約80ボルトに設定した。電圧設定または温度に影響を与える他の反応条件の変数を変えないで、反応混合物は次の7分間で221°Cまで発熱し、さらに次の7分間で最終的に229°Cまで発熱したが、加熱マントルの電圧は、二回目に7分間加熱するときに、70ボルトまで下げた。温度-電圧のプロファイルはウルマン(Ullmann)縮合の反応発熱の特徴を示している。電圧をさらに65ボルトまで下げ、さらに20分後には温度は219°Cまで低下した。温度はさらに21時間、電圧設定約70~77ボルトで204-213°Cの範囲に保持された。加熱源を切った後で、反応混合物を約40~50°Cまで冷却し、ベンゼン(200ml)を加え、混合物を緩やかに機械的に攪拌しながら還流した。この攪拌抽出を2回繰り返した。一緒にしたベンゼン濾過物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。硫酸マグネシウムを真空濾過により除去し、濾過物は回転蒸発させて薄い黄色の固体と液体(高沸点Soltrol(登録商標)170)相を得た。この混合物を1晩(16時間)冷蔵した後、フラスコの底に固着した固体ケーキから液体を分離させて他の容器に移した。この方法で、Soltrol(登録商標)170の全てではないがほとんどを除去した。固体を還流するエーテル100mlで2回(それぞれ1時間)抽出し、低分子量の有機物質を抽出したが、エチルエーテルにほとんど不溶性である生成物は抽出しなかった。最終的な真空濾過後、生成物42.4g(71g、収量92%)を単離し、融点=193.5-195.5°Cであった。

#### 【0092】(実施例6)

N,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-フォルミルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの合成。

表題の化合物N,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(フェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの出発材料を下記のように3段階で調製した。1リットルフラスコに水(750ml)、p-エチルアニリン(50g、0.41mol)および濃HCl(36ml)を加えた。次に、無水酢酸(42g、0.41mol)を溶液に注いでから、AcONa・3H<sub>2</sub>O水

溶液（水170 mlに109gを溶解）を加えた。添加完了後、混合物を30分間攪拌し、次に氷(500g)を加えた。得られた沈殿物を濾過により分離してから水で洗浄した。この沈殿物を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解して水で洗浄した。有機層が分離され、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の上で乾燥させた。溶媒を除去し、残留物を $\text{MeOH}$ から再結晶して、p-エチルアセトアニリド(54.0g、無色針状、融点=94-96℃)を得た。5リットル3つ口丸底フラスコに、p-エチルアセトアニリド(25g)、ブロモベンゼン(31.2g)、炭酸カリウム(25.4g)、銅粉末(9.0g)を加えて、窒素の雰囲気下で120時間還流した。反応完了後、 $\text{KOH}/\text{EtOH}$ 溶液（エタノール130mlに29.0gの $\text{KOH}$ ）を反応混合物に加え、加熱し、1時間還流した。反応が完了した後、反応混合物を約25℃に冷却し、沈殿物を濾過した。濾過物を水に注ぎ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を水で十分洗浄し、溶媒を減圧下（183-187℃/12mmHg）で除去した。残留物を減圧下で蒸留して、N,N-フェニル-p-エチルフェニルアミン(17.7g)を薄黄色固体（融点=90-93℃）として得た。500ml 3つ口丸底フラスコに、N,N-フェニル-p-エチルフェニルアミン(16.5g)、4,4'-ジヨードビフェニル（15.4g、0.052 mol）、炭酸カリウム(15.8g)および硫酸銅(II) 5水和物(0.1g)を加え、次に窒素雰囲気下で3時間、250℃で加熱した。反応混合物を冷却し、トルエン50mlとn-ヘキサン50mlを加えた。混合物を活性化アルミナ(150g)により濾過し、トルエン/n-ヘキサン（1/1 容量）の混合溶液で溶離した。溶媒を除去し、残留物をトルエン/アセトンから再結晶して、薄黄

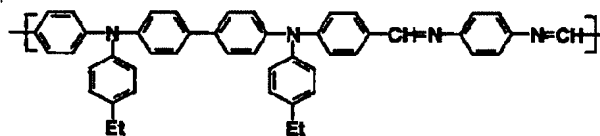
色粉末としてN,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-フェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（11.4g、融点=156.5-157.5℃）を得た。冷却管、添加漏斗、およびアルゴン入口を備えた3つ口丸底フラスコにN,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-フェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(8.9g、16.4mmol)、塩化メチレン(35ml)、およびDMF（6ml）を加えた。得られた溶液に約30分にわたり $\text{POCl}_3$ （4.5ml）を滴下した。得られた混合物を約24時間還流した。冷却する際に、塩化メチレン(150ml)を加え、その溶液を水(150ml)に注いだ。炭酸カリウム(35g)を加えて、1時間攪拌した。有機層を分離し、水(100ml)で洗浄した後で硫酸ナトリウム上で乾燥し真空濃縮して固体(11.4g)を得た。これをヘキサン/塩化メチレンで再結晶し、薄黄色固体(7.8g、収率79.6%)を得た。

#### 【0093】（実施例7）

イミン縮合重合による共役電荷移動重合体。  
50mlフラスコにN,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-フォルミルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（0.61g、1.01mmol）、p-フェニレンジアミン（0.11g、1.01mmol）、および塩化リチウム(0.06g)を加えた。この混合物を窒素下で室温約25℃で84時間攪拌し、次にメタノール(200ml)に注いだ。沈殿物を吸引濾過により収集し、空気乾燥して下記の繰り返し式を有する黄色固体（0.6g、90%）を得た。

#### 【0094】

#### 【化40】



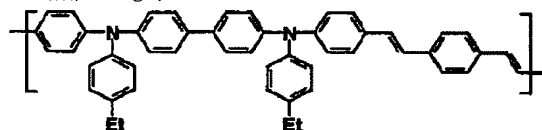
#### 【0095】（実施例8）

ウィティッヒ反応による共役電荷移動重合体。  
冷却管を備えた3つ口フラスコにN,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-フォルミルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（0.61g、1.01mmol）、p-キシレンビス（トリフェニルホスホニウムブロミド）（0.80g、1.01mmol）、およびエタノール/クロロホルム(v/v=3/1)60mlを加えた。この混合物にナトリウムエトキシド溶液（21重量%エタノール溶液0.79g、2.43

mmol）を滴下した。反応混合物を15時間攪拌してから、2% $\text{HCl}$ 水溶液を5ml加えて黄色の沈殿物を得た。粗生成物を濾過により収集し、エタノールと水の混合物(v/v=3/1)で各40ml、2回洗浄した。固体を16時間空気乾燥して、下記の繰り返し式の黄色固体（0.60g、収率99%）を得た。

#### 【0096】

#### 【化41】



【0097】上記で調製した重合体を使ってエレクトロルミネッセンス装置を下記のように調製した。この重合体をクロロホルムに溶解した1重量%溶液を、スピンキ

ャストして酸化インジウムスズ(ITO) ガラス基板上に厚さ約500 ナノメートルの薄い重合体フィルムを形成した。マグネシウム銀電極を真空蒸着した。この装置は約530



nmでピーク放射を示し、電圧25ボルトを加えると約500cd/マットの輝度を示す黄色がかった緑色の光を発した。

【0098】(実施例9)

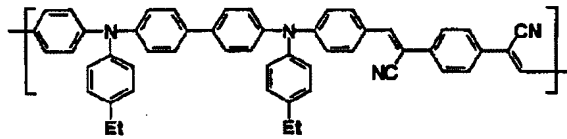
クネベナゲル反応による共役電荷移動重合体。

冷却管を備えた3つ口フラスコにN,N'-ジ(p-エチルフェニル)-N,N'-ジ(p-ホルミルフェニル)-1,1'-ビスフェニル-4,4'-ジアミン(0.31g、0.51mmol)、1,4-ビスシアノメチルベンゼン(0.08g、0.51mmol)、およびのTHF7.5mlを加えた。この反応混合物にカリウムt-

ブトキシド(7.5ml、THF中に1M)を滴下した。反応混合物を12時間にわたり50℃で攪拌し、次にテトラ(ターブチル)アンモニウムヒドロキシド50ml(メタノール中に1.0M)を加え、粘性のある溶液を得た。反応混合物をメタノール400mlに攪拌しながら注入した。得られた固体を濾過により収集し、12時間乾燥し、下記の繰り返し式のオレンジ色の固体(0.12g、収率30%)を得た。

【0099】

【化42】



【0100】上記で調製した重合体を使ってエレクトロルミネッセンス装置を下記のように調製した。この重合体をクロロホルムに溶解した1重量%溶液を、スピンキャストして酸化インジウムスズ(ITO)ガラス基板上に厚さ約500ナノメートルの薄い重合体フィルムを形成した。

マグネシウム銀電極を真空蒸着した。この装置は、約590nmでピーク放射を示し、電圧30ボルトを加えると約200cd/マットの輝度を示すオレンジがかった赤色の光を発した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 75/32

C 0 8 G 75/32

C 0 9 K 11/06

6 8 0

C 0 9 K 11/06

6 8 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

D